

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-015097

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl.

B01J 23/38

B01D 53/94

B01J 37/03

(21)Application number : 10-184508

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : ISHII MASARU

## (54) PRODUCTION OF CATALYST

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst producing method capable of uniformly dispersing noble metal particles in a carrier and easily controlling the particle size of the noble metal particles.

SOLUTION: A catalyst producing method consists of a process for preparing a noble metal colloid soln. by mixing a noble metal salt with an org. polymer, a metal alkoxide decomposing process mixing metal alkoxide with the noble metal colloid soln. and subsequently hydrolyzing metal alkoxide and a baking process drying and baking the mixture obtained by the metal alkoxide decomposing process to form a catalyst powder.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP,2000-015097,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF  
DRAWINGS DRAWINGS

Translation done.]

## : NOTICES \*

IP0 and NCIP1 are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

!.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

!.In the drawings, any words are not translated.

## : CLAIMS

Claim(s)]

Claim 1] the noble-metals colloidal-solution preparation process of mixing a noble-metals salt and an organic polymer and preparing the noble-metals colloidal solution, the metal alkoxide decomposition process which mixes a metal alkoxide to said noble-metals colloidal solution, and subsequently hydrolyze this metal alkoxide, and the baking process which dry and calcinate the mixture obtained from said metal alkoxide decomposition process, and form catalyst powder — since — the manufacture approach of the catalyst characterized by to become.

Claim 2] Said organic polymer is the manufacture approach of a catalyst according to claim 1 of having a hydroxyl group at least.

.Translation done.]

## NOTICES \*

IPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of catalysts, such as a catalyst for emission gas purification which purifies the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an engine of an automobile.

[0002]

[Description of the Prior Art] The catalyst for emission gas purification which purifies the exhaust gas which occurs with an internal combustion engine is in a kind of a catalyst. Many three way component catalysts which can perform oxidation of a carbon monoxide (CO) and a hydrocarbon (HC) and reduction of nitrogen oxides (NOX) to coincidence, and can purify these atmospheric pollutants especially are used as a catalyst for emission gas purification which purifies the exhaust gas which occurs with the engine of an automobile.

[0003] As such a catalyst for emission gas purification, the support layer of the porosity which consists of an alumina is formed in the front face of the heat-resistant support base material which consists of cordierite etc., and the thing which made the support layer support noble metals, such as platinum (Pt), a rhodium (Rh), and palladium (Pd), is known widely. After making various noble-metals salts stick to a support layer, the support layer was made to support noble metals with the former by performing suitable heat treatment in the manufacture.

[0004] However, noble metals will carry out localization to the surface part of a support layer, and will be supported with this manufacture approach. So, the catalyst for emission gas purification acquired by this manufacture approach was what sintering of noble metals tends to produce, when heated by the elevated temperature by the oxidizing atmosphere. In order to prevent sintering of such noble metals, the technique of making the whole support layer distributing a noble-metals particle to homogeneity is searched for.

[0005] On the other hand, the hydrogen-treating catalyst which comes to support at least one sort of metals chosen as the support which consists of complex which is made to carry out the cohydrolysis polymerization of an organic polymer and at least two kinds of metal alkoxides under coexistence of a metal salt (noble-metals salts, such as Pt and Pd) or un-living together, and is obtained, and a porosity inorganic oxide from 6A group of a periodic table and eight groups is indicated by JP,6-31170,A. If this manufacture approach is used, it is possible to obtain what the noble-metals particle is distributing in the whole support layer.

[0006] However, if the polymerization of an organic polymer, a metal alkoxide, and the noble-metals salt is carried out in the state of coexistence, since each will serve as complex mixed with high distribution, the magnitude of the noble-metals particle formed in the case of baking is easily uncontrollable. Therefore, with the catalyst manufactured using this manufacture approach, sintering of noble metals cannot fully be controlled.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] While this invention is made in view of the above-mentioned actual condition and being able to make homogeneity distribute a noble-metals particle in support, let it be a technical problem to offer the manufacture approach of the catalyst which can control the particle size of the noble-metals particle easily.

[0008]

[Means for Solving the Problem] the noble-metals colloidal-solution preparation process of the manufacture approach of the catalyst of this invention which solves the above-mentioned technical problem according to claim 1 mixing a noble-metals salt and an organic polymer, and preparing the noble-metals colloidal solution, the metal alkoxide decomposition process which mix a metal alkoxide to said noble-metals colloidal solution, and subsequently hydrolyze this metal alkoxide, and the baking process which dry and calcinate the mixture obtained at said metal alkoxide decomposition process, and form catalyst powder — since — it is characterized by to become.

[0009] As for said organic polymer, the manufacture approach of the catalyst of this invention which solves the above-mentioned technical problem according to claim 2 is characterized by having a hydroxyl group at least in the manufacture approach of a catalyst according to claim 1.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The manufacture approach of a catalyst according to claim 1 consists of a series of processes of a noble-metals colloid preparation process, a metal alkoxide decomposition process, and a baking process. At a noble-metals colloidal-solution preparation process, a noble-metals salt and an organic polymer are mixed and the noble-metals colloidal solution is prepared.

[0011] As a class of noble-metals element, iridium (Ir), silver (Ag), etc. can be mentioned other than Pt, Rh, and Pd of point \*\*. For example, if a noble-metals element is Pt, PtCl<sub>4</sub> and 5H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, nitric-acid platinum, etc. can be mentioned to the noble-metals salt. Moreover, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, poly propyl alcohol, etc. can be mentioned to an organic polymer.

[0012] Although not limited especially about the mixed approach of a noble-metals salt and an organic polymer, it is desirable to mix a noble-metals salt and an organic polymer in a dispersion medium. Of this mixing, the noble-metals colloidal particle which consists of a noble-metals salt and an organic polymer is formed, and the noble-metals colloidal solution which this noble-metals colloidal particle distributed in the dispersion medium can be obtained. Moreover, an organic polymer can be made to incorporate the noble-metals salt

f the specified quantity by choosing the combination of the class (compound kind) of a noble-metals salt and organic polymer. That is, the noble-metals colloidal particle by which the noble-metals element of the amount of requests was incorporated can be formed.

[0013] It is desirable to choose suitably the temperature of a dispersion medium, the concentration of a noble-metals salt and an organic polymer, etc., and to mix so that a noble-metals colloidal particle may be formed efficiently and so much at this process. At a metal alkoxide decomposition process, a metal alkoxide is mixed to said noble-metals colloidal solution, and, subsequently this metal alkoxide is hydrolyzed.

[0014] The alkoxide which consists of metallic elements used as the principal component of support is used for a metal alkoxide. Although an alumina (aluminum  $2O_3$ ), a silica ( $SiO_2$ ), the zirconia ( $ZrO_2$ ), the titania ( $TiO_2$ ), the silica alumina, the zeolite, etc. are known by support, if support is constituted from an alumina, for example, the metallic element used as the principal component of support serves as aluminum, and can use aluminum ( $OC_2H_5$ ) $_3$ , aluminum ( $OC_3H_7$ ) $_3$ , etc. for a metal alkoxide.

[0015] At this process, especially the mixed approach of a metal alkoxide may prepare the metal alkoxide solution in which it is not limited, and the metal alkoxide could be directly mixed to the noble-metals colloidal solution, or the metal alkoxide was dissolved, and may mix this metal alkoxide solution with the noble-metals colloidal solution. Moreover, in case a metal alkoxide is hydrolyzed, water may be added if needed. Furthermore, after mixing a metal alkoxide to the noble-metals colloidal solution, and performing reflux, it is desirable to hydrolyze a metal alkoxide. By flowing back, a reaction can be promoted and a uniform colloid alkoxide solution can be obtained.

[0016] Furthermore, it is desirable to choose the temperature of a solution, the concentration of a metal alkoxide, etc. suitably, and to mix so that a metal alkoxide may hydrolyze efficiently and so much. At a baking process, the mixture obtained at the metal alkoxide decomposition process is dried and calcinated, and catalyst powder is formed. About the desiccation approach of this mixture, if a noble-metals colloidal particle and the decomposition product containing the metallic element which constituted the metal alkoxide are acquired together, it will not be limited especially. As long as there are many amounts of the solvent of mixture, you may dry, after filtering.

[0017] Subsequently, if this dry matter is calcinated, the metallic element of the decomposition product of a metal alkoxide will oxidize, it will become an oxide, and the oxide particle which uses this metallic element as a principal component will be formed. Moreover, the noble-metals element in a noble-metals colloidal particle simple-substance-izes to coincidence, and forms a noble-metals particle in it. Since a noble-metals element is in the condition of having been surrounded by the metallic element of a metal alkoxide through the organic polymer, at this time, a noble-metals element can be condensed by what were incorporated by the same noble-metals colloidal particle. So, the noble-metals particle formed is controlled by small particle size. Consequently, the catalyst powder which consists of an oxide particle which uses as a principal component the metallic element which constituted the metal alkoxide, and a noble-metals particle minutely distributed in this oxide particle is compounded.

[0018] In addition, baking conditions, such as a firing environments in baking, burning temperature, and firing time, are chosen suitably. In this way, the application of the obtained catalyst powder can be chosen variously and is not especially limited by the class of noble-metals particle (noble-metals element) contained. For example, the catalyst powder containing the noble-metals particle which consists of Pt, Rh, Pd, etc. can be used as a catalyst for emission gas purification which purifies the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an engine of an automobile.

[0019] As mentioned above, by the manufacture approach of a catalyst according to claim 1, before mixing a noble-metals salt and a metal alkoxide, the big description is to have established the noble-metals colloidal-solution preparation process of using an organic polymer and preparing the noble-metals colloidal solution, and the particle size of the noble-metals particle supported by the support layer can be stopped small easily. So, even if the catalyst which the particle size of a noble-metals particle was small controlled by this manufacture approach, and was manufactured is heated by the elevated temperature by the oxidizing atmosphere, sintering of a noble-metals particle cannot produce it easily.

[0020] Moreover, in a baking process, the noble-metals particle of a desired particle size can be easily formed by forming the noble-metals colloidal particle by which the noble-metals element of the amount of requests was incorporated using the ability condensing by those by which the noble-metals element was incorporated by the same noble-metals colloidal particle. What has a hydroxyl group at least is used as an organic polymer, and also the manufacture approach of a catalyst according to claim 2 can be enforced like the manufacture approach of a catalyst according to claim 1.

[0021] The hydroxyl group of an organic polymer is in compatibility to water-soluble liquid. So, if a water-soluble solution is prepared in a noble-metals colloidal-solution preparation process, an organic polymer will turn the hydroxyl group outside (solution), and will come to incorporate a noble-metals salt. At this time, flowing back is desirable. By this reflux, the noble-metals element of a noble-metals salt can be returned. In this way, the returned noble-metals element is easily combinable with the hydroxyl group of an organic polymer.

[0022] If a metal alkoxide is mixed to the noble-metals colloidal solution on suitable mixed conditions, hydrolysis can be made to be able to cause by one metal alkoxide, and it can be made to react with a hydroxyl group by the metal alkoxide of another side in the continuing metal alkoxide decomposition process. Consequently, the noble-metals colloidal particle which the metallic element of a metal alkoxide combined with the front face is generated.

[0023] Subsequently, in a baking process, when the mixture obtained at the metal alkoxide decomposition process is dried, the noble-metals colloidal particle which has combined the metallic element with the front face is enclosed by the decomposition product containing the metallic element which constituted the metal alkoxide further. Therefore, a noble-metals element will be in the condition of having been further surrounded by the metallic element of a metal alkoxide through the organic polymer. So, in continuing baking, the catalyst powder which becomes the metal particles which use as a principal component the metallic element which condensation of a noble-metals element stopped being able to happen easily, and constituted the metal alkoxide, and the pan which distributed in these metal particles from a noble-metals particle with a small particle size is compounded.

[0024] The particle size of a noble-metals particle is controlled by this catalyst powder very small. So, with this catalyst powder, even if heated by the elevated temperature by the oxidizing atmosphere, sintering of a noble-metals particle hardly arises.

0025]

Example] The catalyst for emission gas purification can be acquired by fabricating the Plastic solid of a pellet type by the manufacture approach of a catalyst according to claim 1 or 2, using this catalyst powder, if the catalyst powder containing the noble-metals particle which consists of Pt, Rh, Pd, etc. is manufactured.

0026] Moreover, the catalyst for emission gas purification which consists of noble metals supported by the support layer and this support layer of the porosity which covers the front face of a support base material and this support base material can also be acquired by preparing a support base material and forming in the front face of this support base material the layer which consists of catalyst powder. In this case, the monolith support base material which consists of heat-resistant ceramics, such as cordierite, the metal support made from a metallic foil, etc. can be used for a support base material.

0027] When manufacturing such a catalyst for emission gas purification, a noble-metals support layer can be formed in the following procedure. First, it mixes with catalyst powder and a suitable dispersion medium, a slurry is prepared, and the front face of a support base material is coated with this slurry. Subsequently, it calcinates on suitable baking conditions. Although not limited especially about the coating approach of a slurry at this time, this slurry can be easily coated with a support base material by being immersed, for example. Moreover, baking conditions, such as a firing environments in baking, burning temperature, and firing time, are suitably chosen according to the class of catalyst powder.

0028] In addition, as for the support layer, the NOX absorption element and the cerium oxide may be supported. As a NOX absorption element, as being chosen out of alkali metal, alkaline earth metal, and rare earth elements, a kind can be used as it is few. Moreover, since a cerium oxide has oxygen occlusion and an emission operation, it can obtain the more excellent catalyst engine performance. As for this Ce, it is desirable to support with the condition of having stabilized as a multiple oxide (Ce-Zr oxide) with Zr. In addition, as for a Ce/Zr ratio, it is desirable that it is in the range of 0.1-10.

0029] As an approach of making a support layer supporting a NOX absorption element and a Ce-Zr oxide, when forming a support layer, a NOX absorption element, Ce-Zr oxides, or those source materials are added to the slurry of catalyst powder, and the method of coating the front face of a support base material with the slurry, and calcinating it is mentioned. In the case of this baking, a NOX absorption element and a Ce-Zr oxide are supported by the support layer.

0030] Or after forming a support layer, the method of making the support layer support a NOX absorption element and a Ce-Zr oxide is also. For example, the solution containing a NOX absorption element or a Ce-Zr oxide can be prepared, the solution can be infiltrated into the front face of a support layer, and the support layer can be made to support a NOX absorption element and a Ce-Zr oxide with calcinating on baking conditions suitable subsequently.

0031] Hereafter, an example explains this invention concretely. In addition, in the following explanation, the "section" shall mean the thing of the weight section.

Example 1) By the manufacture approach of the catalyst of this invention, as it was the following, the catalyst powder which consists of an oxide particle of an alumina and a noble-metals particle of Pt distributed in this oxide particle was manufactured. The flow of the process is shown in drawing 1.

[Noble-metals colloidal-solution preparation process] 0.438g weighing capacity of  $\text{PtCl}_4$  and the  $5\text{H}_2\text{O}$  which is the salt of Pt was carried out, and this was dissolved in 500g ethanol. Then, the polyvinyl alcohol (PVA) which is an organic polymer was mixed in this solution. Here, PVA of the amount which corresponds about 50 times by Pt mol conversion of  $\text{PtCl}_4$  and  $5\text{H}_2\text{O}$  was mixed. Then, the solution with which PVA was mixed was flowed back at about 80 degrees C. Consequently, the noble-metals salt was returned, the returned noble-metals salt was wrapped in by PVA, and the noble-metals colloidal particle was formed. In this way, the noble-metals colloidal solution which the noble-metals colloidal particle distributed to homogeneity was prepared.

46.7g weighing capacity of the aluminum ethoxide (aluminum3 ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )) was carried out as a [metal alkoxide decomposition process] metal alkoxide, and this was dissolved in about 500g ethanol. Furthermore, the concentration of optimum dose, in addition a solution was adjusted for ethanol to 0.5 mol/l. This solution and the noble-metals colloidal solution obtained at the noble-metals colloidal-solution preparation process were mixed. The pure water which diluted this mixed solution with alcohol after flowing back at about 80 degrees C was added slowly, and aluminum ethoxide was hydrolyzed. Consequently, the aluminum hydroxide containing a noble-metals component deposited.

By performing filtration under reduced pressure for the solution obtained at the [baking process] metal alkoxide decomposition process, the noble-metals colloidal particle and the aluminum hydroxide were separated from the solution together. In this way, it was made to dry after washing the noble-metals colloidal particle and aluminum hydroxide which were separated by the suitable penetrant remover. Subsequently, it calcinated slowly over 5 hours with the burning temperature of 600 degrees C. The catalyst powder (Pt distribution alumina powder) which consists of metal particles which consist of an alumina, and a noble-metals particle (Pt particle) which consists of Pt minutely distributed in these metal particles was compounded as a result of this baking.

[formation of the catalyst for emission gas purification] — using the catalyst powder manufactured in this way, it became the honeycomb support made from cordierite from the alumina, and it is the following, and the catalyst for emission gas purification which consists of Ce-Zr oxides supported by the support layer as well as Pt particle supported by the support layer and support layer of the porosity which covers the front face of this honeycomb support was made and formed.

0032] Besides the Pt distribution alumina powder 100 section, it is the alumina sol 70 section (the contents of an alumina are the ten sections to the Pt distribution alumina powder 100 section.). what is used below is the same as this — the aluminium nitrate water-solution 15 section (the aluminium nitrate is dissolving 40% of the weight to the whole aluminium nitrate water solution.) What is used below is the same as this. The Ce-Zr oxide 40 section (a Ce/Zr ratio is 4) and the water 30 section were prepared, respectively, stirring mixing of these was carried out, and the slurry for coatings was prepared. In addition, the Ce-Zr oxide was prepared beforehand as follows.

0033] First, particle size distribution are in 20 micrometers or less, and specific surface area prepared  $\text{CeO}_2$  powder more than  $50\text{m}^2/\text{g}$ . After having been immersed in the oxy-zirconium-nitrate water solution, pulling up this  $\text{CeO}_2$  powder and making it dry at 200 degrees C for 3 hours, it calcinated with the burning temperature of 600 degrees C in air for 5 hours. In this way, the Ce-Zr oxide

which are cerium oxide and the complex of a zirconium dioxide was obtained. In addition, the Ce/Zr ratio was set to 4.

[0034] On the other hand, it could be immersed in water, and the honeycomb support made from cordierite was made to become wet, was pulled up, and excessive moisture was blown off. After having been immersed in the previous slurry for coatings, pulling up this honeycomb support and blowing off an excessive slurry, it dried for 20 minutes at the temperature of 80 degrees C. Subsequently, it calcinated with the burning temperature of 600 degrees C in air for 1 hour. After having been again immersed in the slurry for coatings, pulling up this baking object and blowing off an excessive slurry, desiccation and baking were performed like the point.

[0035] In this way, the support layer of the porosity which consists of a Pt particle and an alumina with which the Ce-Zr oxide was supported was formed in the front face of honeycomb support. The amount of formation of a support layer here was 120g per 1l. of honeycomb support.

Example 2) In this example, after obtaining catalyst powder like an example 1, as it was the following, the catalyst for emission gas purification was formed.

[0036] The Pt distribution alumina powder 100 section, the alumina sol 70 section, the aluminium nitrate water-solution 15 section, and the water 30 section were prepared, respectively, stirring mixing of these was carried out, and the slurry for coatings was prepared. On the other hand, it could be immersed in water, and the honeycomb support made from cordierite was made to become wet, was pulled up, and excessive moisture was blown off. After having been immersed in the slurry for coatings prepared previously, pulling up this honeycomb support and blowing off an excessive slurry, it dried for 20 minutes at the temperature of 80 degrees C. Subsequently, it calcinated with the burning temperature of 600 degrees C for 1 hour. After having been again immersed in the slurry for coatings, pulling up this baking object and blowing off an excessive slurry, desiccation and baking were performed like the point.

[0037] In this way, the support layer of the porosity which consists of an alumina which supported Pt particle was formed in the front face of honeycomb support. The amount of formation of a support layer here was 120g per 1l. of honeycomb support. Subsequently, after having been immersed for 1 minute, pulling up the honeycomb support in which the support layer was formed, at the point in the mixed water solution which the cerium nitrate ( $\text{Ce}_3(\text{NO}_3)$ ) and the oxy-zirconium nitrate ( $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)$ ) dissolved and blowing away excessive moisture, it dried at the temperature of 200 degrees C for 3 hours. Subsequently, it calcinated with the burning temperature of 600 degrees C in air for 5 hours, and the support layer was made to support a Ce-Zr oxide. In addition, the mixed water solution whose concentration of an oxy-zirconium nitrate the concentration of a cerium nitrate is 0.32 mols/l., and is 0.08 mol/l as a mixed water solution of a cerium nitrate and an oxy-zirconium nitrate was used also here so that a Ce/Zr ratio might be set to 4.

Example 1 of a comparison) The alumina powder (grace company make; MI-386) 100 commercial section, the alumina sol 70 section, the aluminium nitrate water-solution 15 section, and the water 30 section were prepared, respectively, stirring mixing of these was carried out, and the slurry for coatings was prepared.

[0038] On the other hand, it could be immersed in water, and the honeycomb support made from cordierite was made to become wet, was pulled up, and excessive moisture was blown off. After having been immersed in the previous slurry for coatings, pulling up this honeycomb support and blowing off an excessive slurry, it dried for 20 minutes at the temperature of 80 degrees C. Subsequently, it calcinated with the burning temperature of 600 degrees C for 1 hour. After having been again immersed in the slurry for coatings, pulling up this baking object and blowing off an excessive slurry, desiccation and baking were performed like the point.

[0039] In this way, the support layer of the porosity which consists of an alumina was formed in the front face of honeycomb support. The amount of formation of a support layer here was also 120g per 1l. of honeycomb support. Pt nitrate water solution with which the nitrate of Pt is contained by predetermined concentration is prepared, and it was immersed in this Pt nitrate water solution, honeycomb support was pulled up, and it was made to dry at 250 degrees C. In this way, the support layer was made to support Pt. In addition, the amount of support here of Pt was set up so that it might be set to 2g per 1l. of honeycomb support.

Example 2 of a comparison) The support layer of the porosity which consists of an alumina was formed in the front face of honeycomb support like the example 1 of a comparison.

[0040] Moreover, the mixed water solution of a cerium nitrate and an oxy-zirconium nitrate was prepared like the example 2. After having been immersed for 1 minute, pulling up the honeycomb support in which the support layer was formed, in this mixed water solution and blowing away excessive moisture, it dried at the temperature of 200 degrees C for 3 hours. Subsequently, it calcinated with the burning temperature of 600 degrees C in air for 5 hours, and the support layer was made to support a Ce-Zr oxide.

[0041] Subsequently, Pt nitrate water solution with which the nitrate of Pt is contained by predetermined concentration is prepared, and it was immersed in this Pt nitrate water solution, honeycomb support was pulled up, and it was made to dry at 250 degrees C. In this way, the support layer was made to support Pt. In addition, it set up so that the amount of support here of Pt might also be set to 2g per 1l. of honeycomb support.

[0042]

[Appraisal method] Each catalyst for emission gas purification produced in an above-mentioned example and the above-mentioned example of a comparison was contained to the catalytic converter, the exhaust air system of 2L engine of an automobile was equipped, and the purification trial of the exhaust gas which occurs with this engine was performed. In the exam, three kinds of following purification trials were performed.

(Trial 1) The minimum temperature of the exhaust gas with which the catalyst for emission gas purification can purify exhaust gas 50% was examined.

[0043] In this trial, the engine was burned in air-fuel ratio A/F=14.6 (SUTOIKI), and exhaust gas was generated. This exhaust gas contains many COs, HC, and NOX(s). The catalyst for emission gas purification purified exhaust gas, raising the temperature of this exhaust gas from a low temperature side. at this time, it is contained in exhaust gas — each — the temperature from which CO, HC, and the rate of purification of NO<SUB>X</SUB> became 50% was measured, respectively. The test result about each catalyst for emission gas purification of an example and the example of a comparison is shown in Table 1.

(Trial 2) The purification engine performance of the catalyst for emission gas purification in case the temperature of exhaust gas is in 400 degrees C was examined.

[0044] In this trial, the engine was burned in air-fuel ratio A/F=14.6, and exhaust gas was generated. The temperature of exhaust gas

was set as 400 degrees C, and the catalyst for emission gas purification purified exhaust gas. At this time, CO, HC, and the rate of NOX emission gas purification in exhaust gas were measured. The test result about each catalyst for emission gas purification of an example and the example of a comparison is collectively shown in Table 1.

Trial 3) When long duration use of the catalyst for emission gas purification is carried out at purification of hot exhaust gas, a lifting and the purification engine performance may fall [ the noble-metals particle currently supported by the support layer ] sintering. Then, the particle size of Pt particle was examined as an index about the endurance ability to hot exhaust gas.

[0045] this durability test — air-fuel ratio A/F — a core [ 14.5 ] — carrying out — amplitude: — about 1 A/F and periodic: — the engine was burned for 50 hours, making it change by about 0.5Hz, and exhaust gas was generated. In the meantime, the temperature of exhaust gas was set as 900 degrees C, and the catalyst for emission gas purification purified exhaust gas. The mean particle diameter of Pt particle after a trial was measured with the X-ray diffraction method. The test result about each catalyst for emission gas purification of an example and the example of a comparison is collectively shown in Table 1.

[0046]

[Table 1]

	試験 1 の結果 50%浄化温度 (℃)			試験 2 の結果 400℃浄化率 (%)			試験 3 の結果 Ptの平均粒子径 (Å)
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>	
実施例 1	309	296	299	93	90	91	125
実施例 2	295	286	288	96	95	94	120
比較例 1	368	360	365	79	78	75	220
比較例 2	340	338	335	85	81	82	205

Table 1 shows that the temperature of the catalyst for emission gas purification of an example is low compared with the thing of the example of a comparison about the temperature from which the rate of purification of each CO, and HC and NOX contained in exhaust gas became 50%. Compared with the thing of the example of a comparison, it is clear from this result the catalyst's of an example for emission gas purification to excel in the catalyst engine performance in low temperature.

[0047] Moreover, it turns out that any rate of purification of the catalyst for emission gas purification of an example is high compared with the thing of the example of a comparison about the rate of purification of CO, HC, and NOX in exhaust gas in case the temperature of exhaust gas is in 400 degrees C. This result shows excelling in the emission-gas-purification engine performance in case the catalyst for emission gas purification of an example has the temperature of exhaust gas in 400 degrees C compared with the thing of the example of a comparison.

[0048] Furthermore, compared with the thing of the example of a comparison, it turns out that the mean particle diameter of the catalyst for emission gas purification of an example is small about the mean particle diameter of Pt particle currently supported by the support layer after a durability test. The frequency of a noble-metals particle where sintering is caused with the catalyst for emission gas purification of an example compared with the thing of the example of a comparison is small, and it is clear from this result that there is little purification performance degradation.

[0049] In addition, the example 2 is a little smaller than the catalyst for emission gas purification of an example 1 about the mean particle diameter of Pt particle after this durability test. This reason is considered as follows. In the example 2, since support of a Ce-Zr oxide is made at the process different from support of Pt particle by the sinking-in support from the raw material solution of a Ce-Zr oxide, the Ce-Zr oxide is distributing more minutely compared with the thing of an example 1. It is thought that this Ce-Zr oxide controlled sintering of Pt particle more.

[Translation done.]



## NOTICES \*

IPD and NCIPD are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

Brief Description of the Drawings]

Drawing 1] It is the chart Fig. of the process in manufacture of the catalyst for emission gas purification of an example 1.

Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-15097  
(P2000-15097A)

(43)公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
B 0 1 J 23/38	Z A B	B 0 1 J 23/38	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		37/03	B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 37/03		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-184508

(22)出願日 平成10年6月30日(1998.6.30)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 石井 勝

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 触媒の製造方法

(57)【要約】

【課題】貴金属粒子を担体中に均一に分散させることができるとともに、その貴金属粒子の粒径を容易に制御することのできる触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の触媒の製造方法は、貴金属塩と有機ポリマーとを混合して貴金属コロイド溶液を調製する貴金属コロイド溶液調製工程と、前記貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合し、次いで該金属アルコキシドを加水分解する金属アルコキシド分解工程と、前記金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥・焼成して触媒粉末を形成する焼成工程と、からなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 貴金属塩と有機ポリマーとを混合して貴金属コロイド溶液を調製する貴金属コロイド溶液調製工程と、

前記貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合し、次いで該金属アルコキシドを加水分解する金属アルコキシド分解工程と、

前記金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥・焼成して触媒粉末を形成する焼成工程と、  
からなることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項 2】 前記有機ポリマーは少なくとも水酸基を有する請求項 1 に記載の触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車のエンジンなどの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒などの触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】触媒の一種に、内燃機関で発生する排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒がある。中でも、一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC) の酸化と、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の還元とを同時に行ってこれらの大気汚染物質を浄化することのできる三元触媒は、自動車のエンジンで発生する排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒として多く利用されている。

【0003】このような排ガス浄化用触媒として、例えば、コーディエライトなどからなる耐熱性担体基材の表面に、アルミナからなる多孔質の担持層を形成し、その担持層に白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) などの貴金属を担持させたものが広く知られている。その製造にあたって、従来では、種々の貴金属塩を担持層に吸着させた後に適当な熱処理を施すことにより、担持層に貴金属を担持させていた。

【0004】しかしながら、この製造方法では、貴金属が担持層の表面部分に局在して担持されてしまう。それゆえ、この製造方法で得られる排ガス浄化用触媒は、酸化雰囲気や高温に加熱されたときに貴金属のシンタリングが生じやすいものであった。このような貴金属のシンタリングを防止するため、貴金属粒子を担持層全体に均一に分散させる技術が求められている。

【0005】一方、特開平 6-31170 号公報には、有機ポリマーと少なくとも 2 種類の金属アルコキシドとを金属塩 (Pt、Pd 等の貴金属塩) の共存下あるいは非共存下で共加水分解重合させて得られる複合体と多孔質無機酸化物からなる担体に、周期表の 6A 族及び 8 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属を担持してなる水素化処理触媒が開示されている。この製造方法を利用すれば、貴金属粒子が担持層全体に分散しているものを得ることが可能である。

【0006】しかしながら、有機ポリマー、金属アルコ

キシド及び貴金属塩を共存状態で重合させると、それぞれが高分散に混ざりあった複合体となるため、焼成の際に形成される貴金属粒子の大きさを容易に制御することができない。従って、この製造方法を利用して製造した触媒では貴金属のシンタリングを十分に抑制することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、貴金属粒子を担体中に均一に分散させることができるとともに、その貴金属粒子の粒径を容易に制御することのできる触媒の製造方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の請求項 1 に記載の触媒の製造方法は、貴金属塩と有機ポリマーとを混合して貴金属コロイド溶液を調製する貴金属コロイド溶液調製工程と、前記貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合し、次いで該金属アルコキシドを加水分解する金属アルコキシド分解工程と、前記金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥・焼成して触媒粉末を形成する焼成工程と、からなることを特徴とする。

【0009】上記課題を解決する本発明の請求項 2 に記載の触媒の製造方法は、請求項 1 に記載の触媒の製造方法において、前記有機ポリマーは少なくとも水酸基を有することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】請求項 1 に記載の触媒の製造方法は、貴金属コロイド調製工程、金属アルコキシド分解工程および焼成工程の一連の工程からなる。貴金属コロイド溶液調製工程では、貴金属塩と有機ポリマーとを混合して貴金属コロイド溶液を調製する。

【0011】貴金属元素の種類として、先述の Pt、Rh、Pd の他に、イリジウム (Ir)、銀 (Ag) などを挙げることができる。例えば、貴金属元素が Pt であれば、その貴金属塩には、PtCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>、硝酸白金などを挙げることができる。また、有機ポリマーには、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリプロピルアルコールなどを挙げることができる。

【0012】貴金属塩と有機ポリマーとの混合方法については特に限定されないが、貴金属塩と有機ポリマーとを分散媒中で混合することが好ましい。この混合により、貴金属塩と有機ポリマーとからなる貴金属コロイド粒子が形成され、この貴金属コロイド粒子が分散媒中に分散した貴金属コロイド溶液を得ることができる。また、貴金属塩および有機ポリマーの種類 (化合物種) の組み合わせを選択することにより、所定量の貴金属塩を有機ポリマーに取り込ませることができる。すなわち、所望量の貴金属元素が取り込まれた貴金属コロイド粒子

を形成することができる。

【0013】この工程では、貴金属コロイド粒子が効率的にかつ多量に形成されるように、分散媒の温度や、貴金属塩および有機ポリマーの濃度などを適宜選択して混合することが望ましい。金属アルコキシド分解工程では、前記貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合し、次いで該金属アルコキシドを加水分解する。

【0014】金属アルコキシドには、担体の主成分となる金属元素から構成されるアルコキシドを用いる。担体には、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、シリカ ( $SiO_2$ )、ジルコニア ( $ZrO_2$ )、チタニア ( $TiO_2$ )、シリカー

アルミナ、ゼオライトなどが知られているが、例えば担体をアルミナより構成するならば、担体の主成分となる金属元素はアルミニウムとなり、金属アルコキシドには、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OC_3H_7)_3$ などを用いることができる。

【0015】この工程では、金属アルコキシドの混合方法は特に限定されるものではなく、貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを直接混合してもよいし、または金属アルコキシドを溶解させた金属アルコキシド溶液を調製し、この金属アルコキシド溶液を貴金属コロイド溶液と混合してもよい。また、金属アルコキシドを加水分解する際、必要に応じて水を加えてもよい。さらに、貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合した後、還流を行ってから金属アルコキシドを加水分解することが好ましい。還流を行うことにより、反応を促進し、均一なコロイド・アルコキシド溶液を得ることができる。

【0016】さらに、金属アルコキシドが効率的にかつ多量に加水分解するように、溶液の温度や、金属アルコキシドの濃度などを適宜選択して混合することが望ましい。焼成工程では、金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥・焼成して触媒粉末を形成する。この混合物の乾燥方法については、貴金属コロイド粒子と、金属アルコキシドを構成していた金属元素を含む分解物とが一緒に得られれば、特に限定されるものではない。混合物の溶媒の量が多ければ、濾過を行ってから乾燥してもよい。

【0017】次いで、この乾燥物を焼成すると、金属アルコキシドの分解物の金属元素が酸化されて酸化物となり、この金属元素を主成分とする酸化物粒子を形成する。また同時に、貴金属コロイド粒子中の貴金属元素が単体化して貴金属粒子を形成する。このとき、貴金属元素は、有機ポリマーを介して金属アルコキシドの金属元素に囲まれた状態にあるため、貴金属元素は、同じ貴金属コロイド粒子に取り込まれたものどうしでしか凝集できない。それゆえ、形成される貴金属粒子は小さな粒径に制御される。その結果、金属アルコキシドを構成していた金属元素を主成分とする酸化物粒子と、この酸化物粒子中に微細に分散した貴金属粒子とからなる触媒粉末が合成される。

【0018】なお、焼成における焼成雰囲気、焼成温度および焼成時間などの焼成条件は適宜選択する。こうして得られた触媒粉末の用途は、含まれている貴金属粒子（貴金属元素）の種類によって種々選択することができ、特に限定されるものではない。例えば、Pt、Rh、Pdなどよりなる貴金属粒子を含む触媒粉末は、自動車のエンジンなどの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒として利用することができる。

10 【0019】以上のように、請求項1に記載の触媒の製造方法では、貴金属塩と金属アルコキシドとを混合する前に、有機ポリマーを用いて貴金属コロイド溶液を調製する貴金属コロイド溶液調製工程を設けたことに大きな特徴があり、担持層に担持される貴金属粒子の粒径を容易に小さく抑えることができる。それゆえ、この製造方法により貴金属粒子の粒径が小さく制御されて製造された触媒は、酸化雰囲気で高温に加熱されても、貴金属粒子のシンタリングが生じにくいものである。

20 【0020】また、焼成工程において、貴金属元素が同じ貴金属コロイド粒子に取り込まれたものどうしでしか凝集できないことを利用して、所望量の貴金属元素が取り込まれた貴金属コロイド粒子を形成することにより、所望の粒径の貴金属粒子を容易に形成することができる。請求項2に記載の触媒の製造方法は、有機ポリマーとして、少なくとも水酸基を有するものを用いる他は、請求項1に記載の触媒の製造方法と同様にして実施することができる。

30 【0021】有機ポリマーの水酸基は、水溶性の液に対して親和性にある。それゆえ、貴金属コロイド溶液調製工程において水溶性の溶液を調製すれば、有機ポリマーは、その水酸基を外（溶液）に向けて貴金属塩を取り込むようになる。このとき、還流を行うことが好ましい。この還流により、貴金属塩の貴金属元素を還元することができる。こうして還元された貴金属元素は、有機ポリマーの水酸基に容易に結合できる。

40 【0022】続く金属アルコキシド分解工程において、金属アルコキシドを適当な混合条件で貴金属コロイド溶液に混合してやれば、一方の金属アルコキシドで加水分解を起こさせ、他方の金属アルコキシドで水酸基と反応させることができる。その結果、表面に金属アルコキシドの金属元素が結合した貴金属コロイド粒子が生成される。

50 【0023】次いで焼成工程において、金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥させると、表面に金属元素を結合している貴金属コロイド粒子は、さらに金属アルコキシドを構成していた金属元素を含む分解物に取り囲まれる。従って、貴金属元素は、有機ポリマーを介してさらに金属アルコキシドの金属元素に囲まれた状態となる。それゆえ、続く焼成において、貴金属元素の凝集が起こりにくくなり、金属アルコキシドを構成して

いた金属元素を主成分とする金属粒子と、この金属粒子中に分散したさらに粒径の小さな貴金属粒子とからなる触媒粉末が合成される。

【0024】この触媒粉末では、貴金属粒子の粒径が極めて小さく制御されている。それゆえ、この触媒粉末では、酸化雰囲気中で高温に加熱されたとしても、貴金属粒子のシンタリングがほとんど生じることがない。

【0025】

【実施例】請求項1または請求項2に記載の触媒の製造方法により、Pt、Rh、Pdなどよりなる貴金属粒子を含む触媒粉末を製造したならば、この触媒粉末を用いてペレット状の成形体を成形することにより、排ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0026】また、担体基材を用意し、この担体基材の表面に触媒粉末よりなる層を形成することにより、担体基材と、該担体基材の表面を被覆する多孔質の担持層と、該担持層に担持された貴金属とから構成される排ガス浄化用触媒を得ることもできる。この場合、担体基材には、コーディエライトなどの耐熱性セラミックスよりなるモノリス担体基材や、金属箔製のメタル担体などを用いることができる。

【0027】このような排ガス浄化用触媒を製造する場合には、例えば次の手順で貴金属担持層を形成することができる。まず、触媒粉末と適当な分散媒と混合してスラリーを調製し、このスラリーを担体基材の表面にコーティングする。次いで、適当な焼成条件で焼成する。このとき、スラリーのコーティング方法については特に限定されないが、例えば、このスラリーに担体基材を浸漬することで容易にコーティングすることができる。また、焼成における焼成雰囲気、焼成温度および焼成時間などの焼成条件は、触媒粉末の種類に応じて適宜選択する。

【0028】なお、担持層は、 $\text{NO}_x$ 吸収元素やセリウム酸化物が担持されているものでもよい。 $\text{NO}_x$ 吸収元素としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。また、セリウム酸化物は酸素吸蔵・放出作用を有するため、より優れた触媒性能を得ることができる。このCeはZrとの複合酸化物（Ce-Zr酸化物）として安定化した状態で担持することが好ましい。なお、Ce/Zr比は0.1～1.0の範囲にあることが好ましい。

【0029】担持層に $\text{NO}_x$ 吸収元素やCe-Zr酸化物を担持させる方法として、担持層を形成するときに、触媒粉末のスラリーに $\text{NO}_x$ 吸収元素やCe-Zr酸化物、またはそれらの原料物質を添加し、そのスラリーを担体基材の表面にコーティングして焼成する方法が挙げられる。この焼成の際に、 $\text{NO}_x$ 吸収元素やCe-Zr酸化物が担持層に担持される。

【0030】あるいは、担持層を形成したあとに、 $\text{NO}_x$

吸収元素やCe-Zr酸化物をその担持層に担持させる方法もある。例えば、 $\text{NO}_x$ 吸収元素やCe-Zr酸化物を含む溶液を調製し、その溶液を担持層の表面に含浸させ、次いで適当な焼成条件で焼成することで、 $\text{NO}_x$ 吸収元素やCe-Zr酸化物をその担持層に担持させることができる。

【0031】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以下の説明において、「部」とは重量部のことを意味するものとする。

10 (実施例1) 本発明の触媒の製造方法により、以下のようにして、アルミナの酸化物粒子と、この酸化物粒子中に分散したPtの貴金属粒子とからなる触媒粉末を製造した。その工程の流れを図1に示す。

〔貴金属コロイド溶液調製工程〕Ptの塩である $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を0.438g秤量し、これを500gのエタノールに溶解した。続いて、この溶液に有機ポリマーであるポリビニルアルコール（PVA）を混合した。ここでは、 $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のPtモル換算で約50倍に相当する量のPVAを混合した。続いて、PVAが混合された溶液を約80℃で還流した。その結果、貴金属塩が還元され、還元された貴金属塩がPVAにより包み込まれて貴金属コロイド粒子が形成された。こうして、貴金属コロイド粒子が均一に分散した貴金属コロイド溶液を調製した。

〔金属アルコキシド分解工程〕金属アルコキシドとしてアルミニウムエトキシド（ $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）を46.7g秤量し、これを約500gのエタノールに溶解した。さらにエタノールを適量加えて溶液の濃度を0.5mol/lに調節した。この溶液と、貴金属コロイド溶液調製工程で得られた貴金属コロイド溶液とを混合した。この混合溶液を約80℃で還流した後、アルコールで希釈した純水をゆっくり添加し、アルミニウムエトキシドを加水分解した。その結果、貴金属成分を含む水酸化アルミニウムが析出した。

〔焼成工程〕金属アルコキシド分解工程で得られた溶液を減圧濾過を行うことにより、溶液から貴金属コロイド粒子と水酸化アルミニウムとを一緒に分離した。こうして分離された貴金属コロイド粒子と水酸化アルミニウムとを適当な洗浄液で洗浄した後、乾燥させた。次いで、600℃の焼成温度で5時間かけてゆっくりと焼成した。この焼成の結果、アルミナよりなる金属粒子と、この金属粒子中に微細に分散したPtよりなる貴金属粒子（Pt粒子）とからなる触媒粉末（Pt分散アルミナ粉末）が合成された。

〔排ガス浄化用触媒の形成〕こうして製造された触媒粉末を用い、コーディエライト製ハニカム担体と、アルミナよりなり、このハニカム担体の表面を被覆する多孔質の担持層と、担持層に担持されたPt粒子と、同じく担持層に担持されたCe-Zr酸化物とから構成される排ガス浄化用触媒を以下のようにして形成した。

【0032】Pt分散アルミナ粉末100部の他に、アルミナゾル70部（Pt分散アルミナ粉末100部に対してアルミナの含有量が10部である。以下で使用するものもこれと同じである。）、硝酸アルミニウム水溶液15部（硝酸アルミニウム水溶液全体に対して硝酸アルミニウムが40重量%溶解している。以下で使用するものもこれと同じである。）、Ce-Zr酸化物40部（Ce/Zr比は4）、及び水30部をそれぞれ用意し、これらを攪拌混合してコーティング用スラリーを調製した。なお、Ce-Zr酸化物は次のようにしてあらかじめ調製しておいた。

【0033】まず、粒度分布が $20\mu\text{m}$ 以下にあり、かつ比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の $\text{CeO}_2$ 粉末を用意した。この $\text{CeO}_2$ 粉末をオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に浸漬し、引き上げて $200^\circ\text{C}$ で3時間乾燥させた後、空気中で $600^\circ\text{C}$ の焼成温度で5時間焼成した。こうして、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムの複合体であるCe-Zr酸化物を得た。なお、Ce/Zr比は4とした。

【0034】一方で、コージェライト製ハニカム担体を水に浸漬してよく湿らせ、引き上げて余分な水分を吹き払った。このハニカム担体を先のコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、温度 $80^\circ\text{C}$ で20分間乾燥した。次いで、空気中において $600^\circ\text{C}$ の焼成温度で1時間焼成した。この焼成体を再びコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、先と同じように乾燥および焼成をおこなった。

【0035】こうして、ハニカム担体の表面に、Pt粒子、およびCe-Zr酸化物が担持されたアルミナよりなる多孔質の担持層を形成した。ここでの担持層の形成量は、ハニカム担体1リットルあたり $120\text{g}$ であった。

（実施例2）本実施例では、実施例1と同様にして触媒粉末を得た後、以下のようにして排ガス浄化用触媒を形成した。

【0036】Pt分散アルミナ粉末100部、アルミナゾル70部、硝酸アルミニウム水溶液15部、及び水30部をそれぞれ用意し、これらを攪拌混合してコーティング用スラリーを調製した。一方で、コージェライト製ハニカム担体を水に浸漬してよく湿らせ、引き上げて余分な水分を吹き払った。このハニカム担体を、先に調製したコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、温度 $80^\circ\text{C}$ で20分間乾燥した。次いで、 $600^\circ\text{C}$ の焼成温度で1時間焼成した。この焼成体を再びコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、先と同じように乾燥および焼成をおこなった。

【0037】こうして、ハニカム担体の表面に、Pt粒子を担持したアルミナよりなる多孔質の担持層を形成し

た。ここでの担持層の形成量は、ハニカム担体1リットルあたり $120\text{g}$ であった。次いで、硝酸セリウム（ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ）およびオキシ硝酸ジルコニウム（ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ）が溶解した混合水溶液に、先で担持層を形成したハニカム担体を1分間浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き飛ばした後、温度 $200^\circ\text{C}$ で3時間乾燥した。次いで、空気中において $600^\circ\text{C}$ の焼成温度で5時間焼成して、担持層にCe-Zr酸化物を担持させた。なおここでも、Ce/Zr比が4となるように、硝酸セリウムおよびオキシ硝酸ジルコニウムの混合水溶液として、硝酸セリウムの濃度が $0.32\text{mol/l}$ で、かつオキシ硝酸ジルコニウムの濃度が $0.08\text{mol/l}$ である混合水溶液を用いた。

（比較例1）市販のアルミナ粉末（グレース社製；MI-386）100部、アルミナゾル70部、硝酸アルミニウム水溶液15部、及び水30部をそれぞれ用意し、これらを攪拌混合してコーティング用スラリーを調製した。

【0038】一方で、コージェライト製ハニカム担体を水に浸漬してよく湿らせ、引き上げて余分な水分を吹き払った。このハニカム担体を、先のコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、温度 $80^\circ\text{C}$ で20分間乾燥した。次いで、 $600^\circ\text{C}$ の焼成温度で1時間焼成した。この焼成体を再びコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、先と同じように乾燥および焼成をおこなった。

【0039】こうして、ハニカム担体の表面に、アルミナよりなる多孔質の担持層を形成した。ここでの担持層の形成量も、ハニカム担体1リットルあたり $120\text{g}$ であった。Ptの硝酸塩が所定の濃度で含まれるPt硝酸塩水溶液を調製しておき、ハニカム担体をこのPt硝酸塩水溶液に浸漬し、引き上げて $250^\circ\text{C}$ で乾燥させた。こうして担持層にPtを担持させた。なお、ここでのPtの担持量は、ハニカム担体1リットル当たり $2\text{g}$ となるように設定した。

（比較例2）比較例1と同様にして、ハニカム担体の表面に、アルミナよりなる多孔質の担持層を形成した。

【0040】また、実施例2と同様にして硝酸セリウムおよびオキシ硝酸ジルコニウムの混合水溶液を調製した。この混合水溶液に、担持層を形成したハニカム担体を1分間浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き飛ばした後、温度 $200^\circ\text{C}$ で3時間乾燥した。次いで、空気中において $600^\circ\text{C}$ の焼成温度で5時間焼成して、担持層にCe-Zr酸化物を担持させた。

【0041】次いで、Ptの硝酸塩が所定の濃度で含まれるPt硝酸塩水溶液を調製しておき、ハニカム担体をこのPt硝酸塩水溶液に浸漬し、引き上げて $250^\circ\text{C}$ で乾燥させた。こうして担持層にPtを担持させた。なお、ここでのPtの担持量も、ハニカム担体1リットル

10

20

30

40

50

当たり 2 g となるように設定した。

【0042】

【評価法】上記の実施例及び比較例で作製された各排ガス浄化用触媒を触媒コンバータに収納し、自動車の 2 L エンジンの排気系に装着して、このエンジンで発生する排ガスの浄化試験を行った。本試験では、以下の 3 種類の浄化試験を行った。

（試験 1）排ガス浄化用触媒が排ガスを 50% 浄化することのできる排ガスの下限温度を試験した。

【0043】この試験では、エンジンを空燃比  $A/F = 14.6$ （ストイキ）で燃焼させて、排ガスを発生させた。この排ガスは、CO、HC および  $NO_x$  を多く含むものである。この排ガスの温度を低温側から上昇させながら、排ガス浄化用触媒によって排ガスを浄化した。このとき排ガス中に含まれる各 CO、HC および  $NO_x$  の浄化率が 50% となった温度をそれぞれ測定した。実施例及び比較例の各排ガス浄化用触媒についての試験結果を表 1 に示す。

（試験 2）排ガスの温度が 400℃にあるときの排ガス浄化用触媒の浄化性能を試験した。

【0044】この試験では、エンジンを空燃比  $A/F = *$

\* 14.6 で燃焼させて、排ガスを発生させた。排ガスの温度を 400℃に設定して、排ガス浄化用触媒によって排ガスを浄化した。このとき排ガス中の CO、HC および  $NO_x$  排ガス浄化率を測定した。実施例及び比較例の各排ガス浄化用触媒についての試験結果を表 1 に併せて示す。

（試験 3）排ガス浄化用触媒が高温の排ガスの浄化に長時間使用されると、担持層に担持されている貴金属粒子がシンタリングを起こし、浄化性能が低下してしまうことがある。そこで、高温の排ガスに対する耐久性能について、Pt 粒子の粒径を指標として試験した。

【0045】この耐久試験では、空燃比  $A/F$  を 14.5 を中心として、振幅：約 1  $A/F$ 、周期：約 0.5 Hz で変動させながらエンジンを 50 時間燃焼させて、排ガスを発生させた。この間、排ガスの温度を 900℃に設定して、排ガス浄化用触媒によって排ガスを浄化した。試験後の Pt 粒子の平均粒径を X 線回折法により測定した。実施例及び比較例の各排ガス浄化用触媒についての試験結果を表 1 に併せて示す。

【0046】

【表 1】

	試験 1 の結果 50% 浄化温度 (℃)			試験 2 の結果 400℃ 浄化率 (%)			試験 3 の結果 Pt の平均粒子径 (Å)
	HC	CO	$NO_x$	HC	CO	$NO_x$	
実施例 1	309	296	299	93	90	91	125
実施例 2	295	286	288	96	95	94	120
比較例 1	368	360	365	79	78	75	220
比較例 2	340	338	335	85	81	82	205

表 1 より、排ガス中に含まれる各 CO、HC および  $NO_x$  の浄化率が 50% となった温度について、実施例の排ガス浄化用触媒のその温度は、比較例のものに比べて低いことがわかる。この結果から、実施例の排ガス浄化用触媒は、比較例のものに比べて、低温における触媒性能に優れていることが明らかである。

【0047】また、排ガスの温度が 400℃にあるときの排ガス中の CO、HC および  $NO_x$  の浄化率について、実施例の排ガス浄化用触媒のいずれの浄化率も、比較例のものに比べて高いことがわかる。この結果から、実施例の排ガス浄化用触媒は、比較例のものに比べて、排ガスの温度が 400℃にあるときの排ガス浄化性能に優れていることがわかる。

【0048】さらに、耐久試験後の担持層に担持されている Pt 粒子の平均粒径について、実施例の排ガス浄化用触媒の平均粒径は、比較例のものに比べて小さいこと

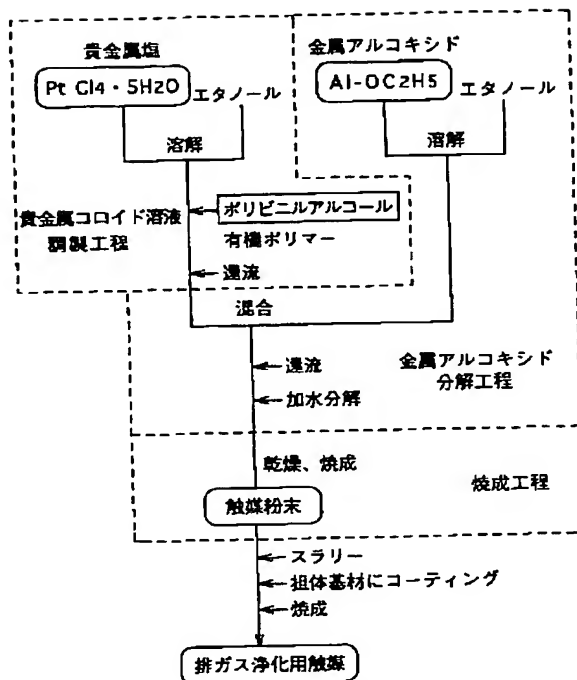
がわかる。この結果から、実施例の排ガス浄化用触媒では、比較例のものに比べて、シンタリングを起こしている貴金属粒子の頻度が小さく、浄化性能の低下が少ないことが明らかである。

【0049】なお、この耐久試験後の Pt 粒子の平均粒径について、実施例 1 の排ガス浄化用触媒よりも実施例 2 の方がやや小さい。この理由は次のように考えられる。実施例 2 では、Ce-Zr 酸化物の担持が、Ce-Zr 酸化物の原料溶液からの含浸担持により Pt 粒子の担持とは別の工程でなされているため、Ce-Zr 酸化物が実施例 1 のものに比べてより微細に分散している。この Ce-Zr 酸化物が Pt 粒子のシンタリングをより抑制したものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の排ガス浄化用触媒の製造における工程のチャート図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X  
 BA08X BA10X BA19X BA30X  
 BA41X BA42X BA43X BB02  
 CA02 DA01 DA02 DA03 DA05  
 DA06 DA08  
 4G069 AA03 AA08 BA01B BA13B  
 BA22C BA27B BA37 BB06B  
 BB08B BB12B BC16B BC43B  
 BC51B BC69A BC75B BD12B  
 BE06B CA03 CA09 DA06  
 EA19 EB18Y EB19 EC01Y  
 EC02Y FA02 FB09 FB15  
 FB30 FB34 FB57